

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008863

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/14
C07C211/61
C09K 11/06

(21)Application number : 2000-184269 (71)Applicant : TORAY IND INC

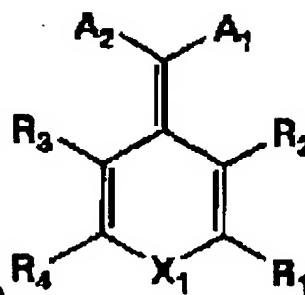
(22)Date of filing : 20.06.2000 (72)Inventor : TOMINAGA TAKESHI
MURASE SEIICHIRO
KOHAMA TORU

(54) LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a red light-emitting element of high electric energy utilization efficiency and an excellent color purity.

SOLUTION: This element has a luminous material between an anode and a cathode and emits light of a peak wavelength of 580 nm to 750 nm by electric energy. The element contains at least a fluorescent compound of a fluorescent peak wavelength of 540 nm to 750 nm and a chemical compound expressed as the following general formula (1).



(1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8863

(P2002-8863A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト ⁸ (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 C 211/61		C 0 7 C 211/61	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	6 3 0	C 0 9 K 11/06	6 3 0
	6 6 0		6 6 0
	6 9 0		6 9 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-184269 (P2000-184269)

(22) 出願日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 村瀬 清一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

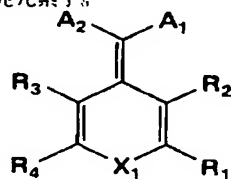
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた赤色発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が580nm以上720nm以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下の蛍光化合物と下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする発光素子。

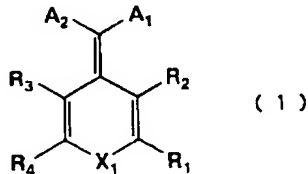


(1)

【特許請求の範囲】

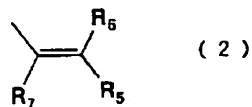
【請求項１】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が５８０ｎｍ以上７２０ｎｍ以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が５４０ｎｍ以上７２０ｎｍ以下の蛍光化合物と下記一般式（１）で表される化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【化 1】



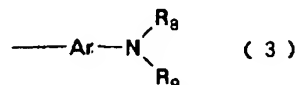
(ここで、 A_1 および A_2 はそれぞれ同じでも異なっているでもよく、電子吸引基、芳香複素環の中から選ばれる。 X は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素より選ばれる。 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ同じでも異なっているでもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラールキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれ、かつ前記 $R_1 \sim R_4$ のうち少なくとも一つは下記一般式(2)で示される基であり、 R_5 、 R_6 、および R_7 はそれぞれ同じでも異なっているでもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラールキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれから選ばれる。)

【化2】



【請求項2】前記一般式(2)の $R_3 \sim R_7$ のうち少なくとも一つが下記一般式(3)であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化3】



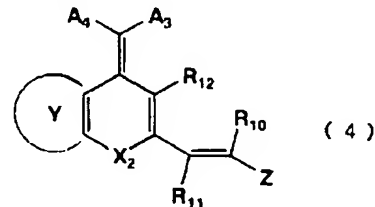
(ここで、 Ar はベンゼン環が2個以上からなる置換または無置換の芳香族炭化水素であり、 R_8 および R_9 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アリール、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。)

【請求項3】前記一般式(2)の $R_5 \sim R_7$ のうち少なくとも一つが置換または無置換の複素環であることを特徴

とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】該素子が少なくとも蛍光ピーク波長が540 nm以上720 nm以下の蛍光化合物と下記一般式(4)で表される化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化 4】



(ここで、A₃およびA₄はそれぞれ同じでも異なっているてもよく、電子吸引基、芳香複素環の中から選ばれる。X₂は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素より選ばれる。R₁₀～R₁₂はそれぞれ同じでも異なっているてもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラールキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれる。Yは縮合構造を表し、置換または無置換の芳香族炭化水素、芳香複素環の中から選ばれる。Zは置換または無置換の芳香族炭化水素、芳香複素環より選ばれる。)

【請求項5】前記蛍光化合物において、蛍光化合物の基本骨格に、ビニル基、芳香環、あるいは複素環の少なくとも一つが置換基として導入されているか、あるいは縮合されている、蛍光化合物の基本骨格に含まれる環構造が複素環に置換されている、うちの少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の記載の発光素子。

【請求項6】前記一般式(1)および一般式(4)がド
ーパント材料であることを特徴とする請求項1または4
記載の発光素子。

【請求項7】マトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高強度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が

特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett., 51 (12) 21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】多色発光の中でも赤色発光は、有用なる発光色として研究が進められている。従来、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンなどのペリレン系、ペリノン系、ボルフィリン系、Eu錯体(Chem. Lett., 1267 (1991))などが赤色発光材料として知られている。

【0005】また、赤色発光を得る手法として、ホスト材料の中に微量の赤色発光材料をドーパントとして混入させる方法も検討されている。ホスト材料としては、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(10-ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、ジアリールブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体などがあげられ、その中にドーパントとして4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン、金属フタロシアニン(MgPc, AlPcClなど)化合物、スクアリウム化合物を存在させることによって赤色発光を取り出していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の赤色発光材料(ホスト材料およびドーパント材料)は、発光ピーク波長が580nmを越えてもピーク幅が広いため、色純度が悪く綺麗な赤色発光が得られなかった。また、Eu錯体などの希土類錯体は発光ピーク幅が狭く、綺麗な赤色発光が得られるが、最高輝度が数~数十cd/m²と低いため、明瞭な表示ができないことが問題であった。また、ピラン誘導体をドーパント材料に用いた例があるが(特開平10-308281および特開平11-292875号公報)、これらはいずれもホスト材料に発光ピーク波長が540nmより短波長であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体を用いており、高効率発光が得られても発光色は赤橙色となるか、あるいはドーピング濃度を濃くして色純度の良い赤色発光を得ようとすると効率が著しく低下する問題があった。

【0007】本発明は、かかる問題を解決し、高効率か

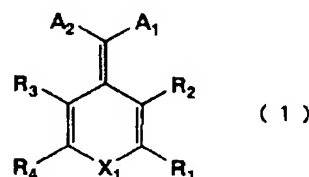
つ高色純度の赤色発光素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーによりピーク波長が580nm以上720nm以下に発光する素子であって、該素子は少なくとも蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下の蛍光化合物と下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0009】

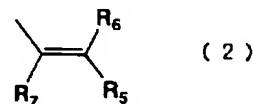
【化5】



【0010】(ここで、A1およびA2はそれぞれ同じでも異なってもよく、電子吸引基、芳香複素環の中から選ばれる。X1は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素より選ばれる。R1~R4はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラルキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれ、かつ前記R1~R4のうち少なくとも一つは下記一般式(2)で示される基であり、R5、R6、およびR7はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラルキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれから選ばれる。)

【0011】

【化6】



【0012】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特

に望ましい、透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/cm以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では100Ω/cm程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0013】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンブレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0014】発光物質とは、1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、4)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層、5)正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、6)発光層/正孔阻止層/電子輸送層として、7)以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～6)の多層積

層構造の他に7)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指すものである。

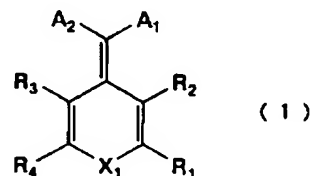
【0015】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成され、正孔輸送性物質としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0016】発光層とは実際に発光物質が形成される層であり、本発明の発光素子は電気エネルギーによりピーク波長が580nm以上720nm以下で発光する。580nmより小さいと、ピーク幅が狭くても色純度の良好な赤色発光を得ることが出来ず、720nmより大きいと、視感度が悪くなるので、効率良い高輝度赤色発光を得ることができない。

【0017】また、発光材料は蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下の蛍光化合物と下記一般式(1)で表される化合物を含む。

【0018】

【化7】

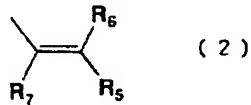


【0019】ここで、A1およびA2はそれぞれ同じでも異なってもよく、電子吸引基、芳香複素環の中から選ばれる。X1は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素より選ばれる。R1～R4はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラールキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から

選ばれ、かつ前記R₁～R₄のうち少なくとも一つは下記一般式(2)で示される基であり、R₅、R₆、およびR₇はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラルキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれから選ばれる。

【0020】

【化8】



【0021】これらの置換基の説明の内、芳香複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。また、電子吸引基とはハロゲン、シアノ、ニトロ、カルボニル、スルホニル基など一般的に電子吸引力を有する官能基の総称を意味する。アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す、また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばチエニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、ピラジリル基、ピリミジル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、アクリジニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成

される縮合環および脂肪族環とは、例えばR₁とR₂のような隣り合った部位で共役または非共役の縮合環を形成するものである。そしてこれら縮合環は環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいても良いし、さらに別の環と縮合していてもよい。

【0022】発光層の構成として、蛍光化合物をホスト材料とし、前記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物をドーパント材料として、組み合わせて用いるドーピング法を好ましい方法として挙げることができる。

【0023】ホスト材料からドーパント材料へのエネルギー移動には、ホスト材料の蛍光スペクトルとドーパント材料の吸収スペクトル(励起スペクトル)の重なりが必要である。また色純度の良いドーパント材料のストークスシフト(励起スペクトルのピークと蛍光スペクトルのピークの差)は数～数十nmと狭く、580nm以上720nm以下のドーパント材料からの高色純度赤色発光を得ようとする、ドーパント材料の吸収スペクトル(励起スペクトル)は黄色、黄橙色、橙色、赤橙色、赤色領域(540nm以上720nm以下)になる。ホスト材料の蛍光スペクトルが、黄色よりも短波長側の黄緑色、緑色、青緑色、青色、青紫色、紫色領域にありスペクトルの重なりが小さいと、エネルギー移動が速やかに行われず、ドーパント材料からの発光が得られなかったり、得られたとしてもホスト材料からの発光が残り、白色化するなど、高色純度の赤色発光が得られない。

【0024】上記の理由により、580nm以上720nm以下でドーパント材料が高輝度、高色純度で発光するには、ホスト材料は蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下であることが必要である。目安としては、黄色、黄橙色、橙色、赤橙色、赤色などの蛍光を有するものが該当する。

【0025】色純度の良い赤色発光を得るためには、発光ピーク波長が590nmより長波長であることが好ましく、600nmより長波長であることがより好ましい。さらにいえば、610nm以上であることが一層好ましい。従ってホスト材料の蛍光ピーク波長はより長波長であることが望ましく、550nmより大きく720nm以下であることが好ましく、560nmより大きく720nm以下であることがより好ましい。さらに580nmより大きく720nm以下であることが一層好ましい。

【0026】蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下であればホスト材料の基本骨格としては特に限定されるものではないが、アントラセンやピレン、ペリレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロピリジン、ピリミジン、チオフェン、チオキサテンなどの複素環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、などのキノリノール金属錯体、ビピリジン金属錯体、ローダミン金属錯体、アゾ

メチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、メロシアン誘導体、ポリフィリン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。ホスト材料の基本骨格自身の蛍光ピーク波長が540nm以上720nm以下であれば必ずしも修飾する必要はないが、蛍光ピーク波長が540nm以下の場合や、ドープメントとのエネルギー移動を効率的に行うために長波長化させたい場合には、基本骨格に芳香環あるいは複素環の少なくとも一つを置換基として導入するか、あるいは縮合する、または蛍光化合物の基本骨格に含まれる環構造を複素環に置換することで長波長化することができ、ホスト材料としてさらに好適に用いることが出来る。基本骨格に芳香環あるいは複素環の少なくとも一つを置換基として導入するか、あるいは縮合する場合には、基本骨格自身を置換基として導入することや縮合することも含まれる。

【0027】具体的には、次のようなものが挙げられる。縮合環誘導体のアントラセン誘導体では芳香環を共役的に導入しさらに電子吸引性基のシアノ基を導入したビス(シアノスチリル)アントラセン誘導体など、ピレン誘導体では複素環を共役的に導入したカルバゾリルビニルピレン誘導体など、ペリレン誘導体では芳香環を縮合させたデカシクレン誘導体、電子吸引性基のカルボン酸エステル基を導入したペリレンジカルボン酸エステル誘導体などが挙げられる。複素環誘導体のピラジン誘導体では複素環や芳香環を共役的に導入したビスナフチルビニルピラジン誘導体、トリスチリルピラジン誘導体、テトラピリジルビニルピラジン誘導体など、ナフチリジン誘導体では芳香環を導入したペンタフェニルナフチリジン誘導体など、キノキサリン誘導体では複素環を縮合させたピリドイミダゾキノキサリン誘導体、芳香環を導入したビストリフェニルアミノビニルキノキサリン誘導体、芳香環を共役的に導入したビスピレニルビニルキノキサリン誘導体、自身を共役的に連結したビス(フェニルキノキサリル)ピフェニル誘導体など、ピリミジン誘導体では自身を縮合させたピリミドピリミジン誘導体など、チオフェン誘導体では芳香環を共役的に導入したビススチリルチオフェン誘導体、自身を共役的に連結したチエニル誘導体などが挙げられる。キノリノール金属錯体では、芳香環を導入したトリス(5,7-ジフェニル-8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(5,7-ジフェニル-8-キノリノラト)亜鉛錯体、トリス

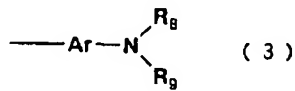
(5,7-ビス(4-フルオロフェニル)-8-キノリノラト)アルミニウム錯体、ビス(2-フェニル-8-キノリノラト)亜鉛錯体、複素環や芳香環を共役的に導入したビス(2-(ピチエニルビニル)-8-キノリノラト)亜鉛錯体、ビス(2-(チエニルビニル)-8-キノリノラト)亜鉛錯体、ビス(2-(ピリジルビニル)-8-キノリノラト)亜鉛錯体、ビス(2-ビフェニルビニル-8-キノリノラト)亜鉛錯体、ビス(2-スチリル-8-キノリノラト)亜鉛錯体、芳香環を縮合させたベンゾ(f)キノリノール亜鉛錯体、アクリジン金属錯体、電子吸引性基のシアノ基を導入したトリス(2-シアノ-8-キノリノラト)アルミニウム錯体、2-シアノ-8-キノリノラトリチウム錯体などが挙げられる。ビピリジル金属錯体では芳香環を縮合させさらに芳香環を導入したビフェニルフェナントロリン金属錯体などが挙げられる。ジスチリルベンゼン誘導体ではベンゼン骨格をピラジン骨格に置換したジスチリルピラジン誘導体などが挙げられる。スチルベン誘導体では複素環を導入したビストリアジニルスチルベン誘導体などが挙げられる。アルダジン誘導体では芳香環を導入したビスナフチルアルダジン誘導体などが挙げられる。クマリン誘導体では複素環を導入したジベンゾトリアゾリルクマリン誘導体、フェニルオキサジアゾリルクマリン誘導体などが挙げられる。ナフタルイミド誘導体では自身を縮合的に連結したテトラフェニルカルボン酸ジアニリド誘導体、テトラフェニルカルボン酸ジイミド誘導体、複素環を縮合させてかつ導入したベンズイミダゾリルベンズイミダゾピリゾナフタルイミド誘導体などが挙げられる。ペリノン誘導体では、芳香環を縮合させたジベンゾペリノン誘導体、自身を共役的に連結したビスペリノン誘導体などが挙げられる。ピロロピロール誘導体では芳香環を導入したジフェニルピロロピロール誘導体などが挙げられる。シクロペンタジエン誘導体ではシクロペンタジエン骨格をシラシクロペンタジエン骨格に置換しさらに芳香環や複素環を導入したビス(ピチオフェニル)ジフェニルシラシクロペンタジエン誘導体、ビス(ベンゾチオフェニルチオフェニル)テトラフェニルシラシクロペンタジエン誘導体などが挙げられる。オキサゾール誘導体では芳香環を縮合させさらに自身を共役的に連結したビス(ベンゾオキサゾリル)エチレン誘導体などが挙げられる。チアゾール誘導体では芳香環を縮合させさらに芳香環を共役的に導入したフェニルアゾベンゾチアゾール誘導体などが挙げられる。オキサジアゾール誘導体では芳香環を導入しさらに自身を共役的に連結したビス(アントラセニルオキサジアゾリル)ベンゼン誘導体、トリス(アントラセニルオキサジアゾリル)ベンゼン誘導体などが挙げられる。チアジアゾール誘導体では複素環を縮合させさらに芳香環を導入し自身を共役的に連結したビス(ジフェニルピリジノチアジアゾリル)ベンゼン誘導体などが挙げられる。メロシアン誘導体では電

電子吸引性基のシアノ基を導入したジシアノメチレンピラン誘導体などが挙げられる。具体的に上記のようなものを挙げたが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】前記一般式(1)および(2)で表される化合物の中でも、色純度の良い赤色発光を得るためには、前記一般式(2)の $R_5 \sim R_7$ のうち少なくとも一つが下記一般式(3)である化合物、あるいは、前記一般式(2)の $R_5 \sim R_7$ のうち少なくとも一つが置換または無置換の複素環である化合物、あるいは下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましい。

【0029】

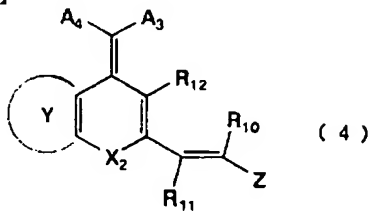
【化9】



【0030】ここで、Arはベンゼン環が2個以上となる置換または無置換の芳香族炭化水素であり、 R_8 および R_9 はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アリール、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。

【0031】

【化10】



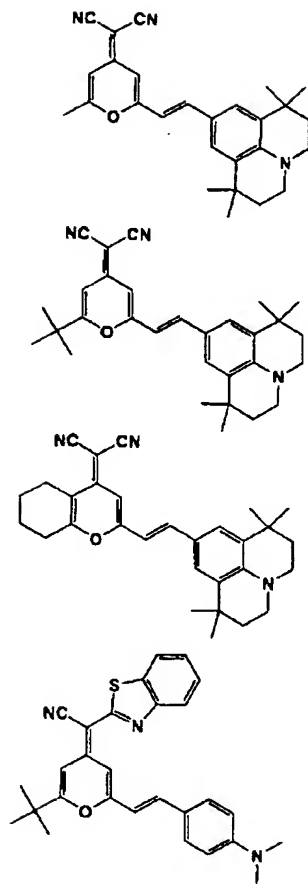
【0032】ここで、 A_3 および A_4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、電子吸引基、芳香複素環の中から選ばれる。 X_2 は酸素、硫黄、置換もしくは無置換の窒素より選ばれる。 $R_{10} \sim R_{12}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリール、アラルキル、アルケニル、アリールエーテル、複素環、シアノ、アルデヒド、カルボニル、エステル、カルバモイル、アミノ、隣接置換基との間に形成される芳香族、脂肪族、あるいは複素環の縮合環の中から選ばれる。 Y は縮合構造を表し、置換または無置換の芳香族炭化水素、芳香複素環の中から選ばれる。 Z は置換または無置換の芳香族炭化水素、芳香複素環より選ばれる。

【0033】これらの置換基の説明は前述と同様であり、具体的な置換基を有するものとしては下記のような構造があげられる。

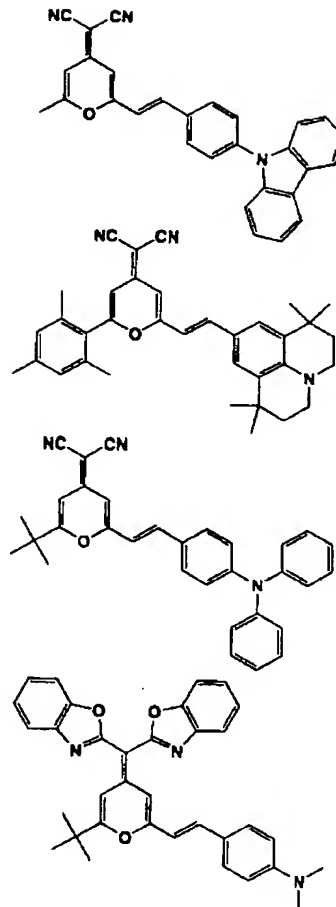
【0034】

【化11】

13



14



【0035】

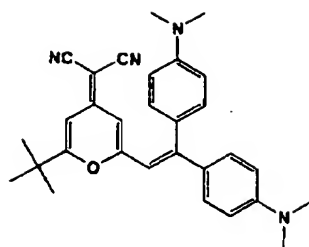
【化12】

30

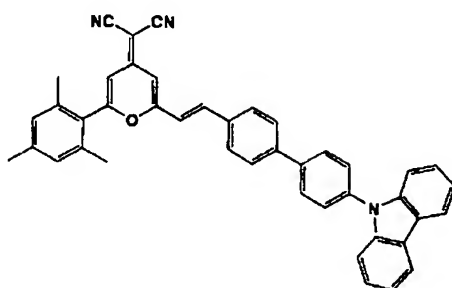
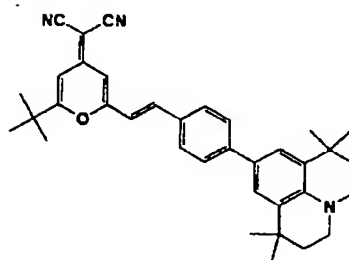
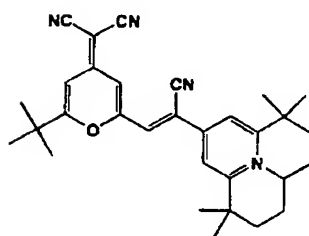
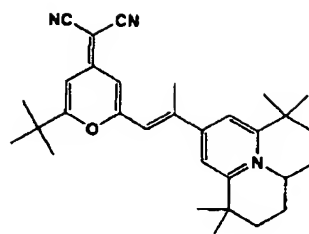
40

50

15



16



【0036】

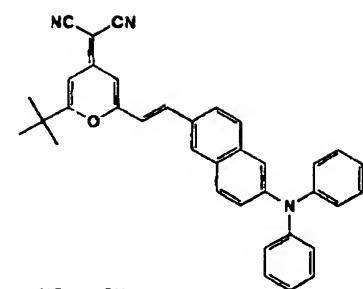
【化13】

30

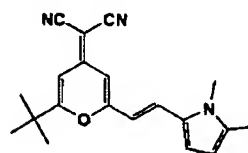
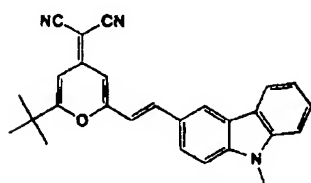
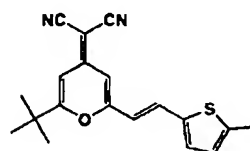
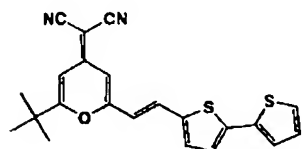
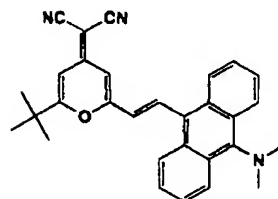
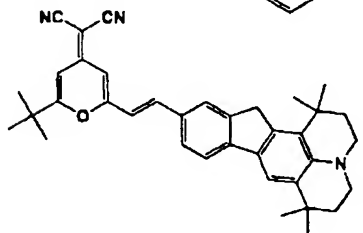
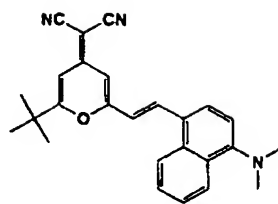
40

50

17



18



【0037】

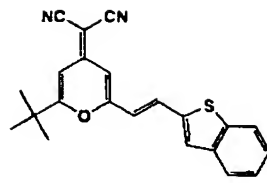
【化14】

30

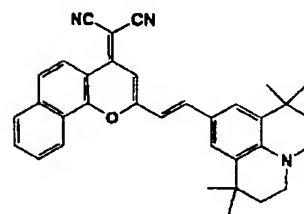
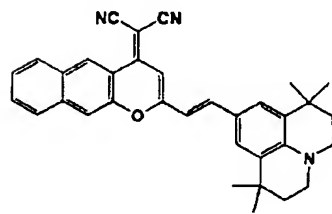
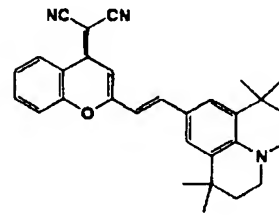
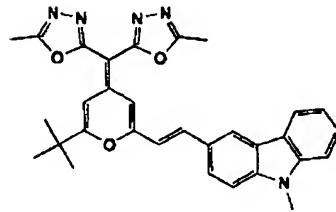
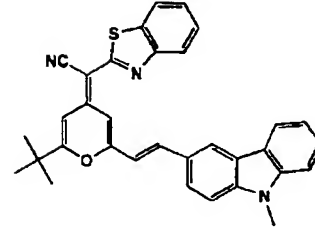
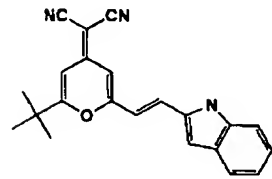
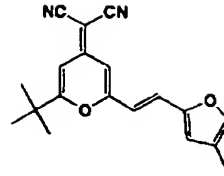
40

50

19



20



【0038】

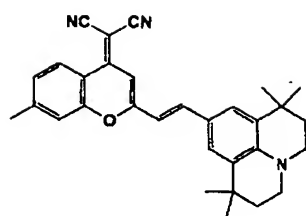
【化15】

30

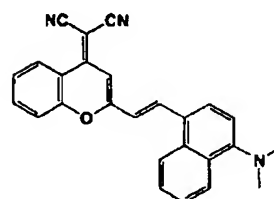
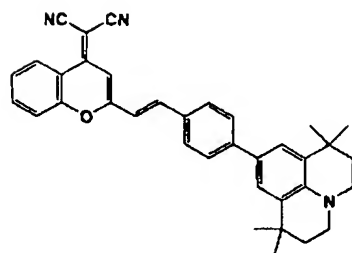
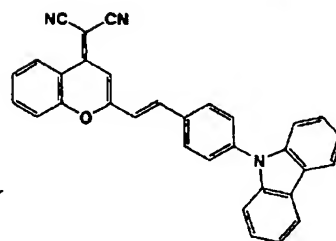
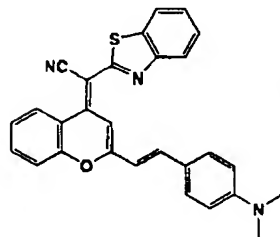
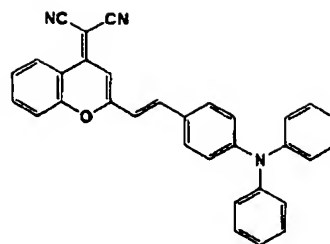
40

50

21



22



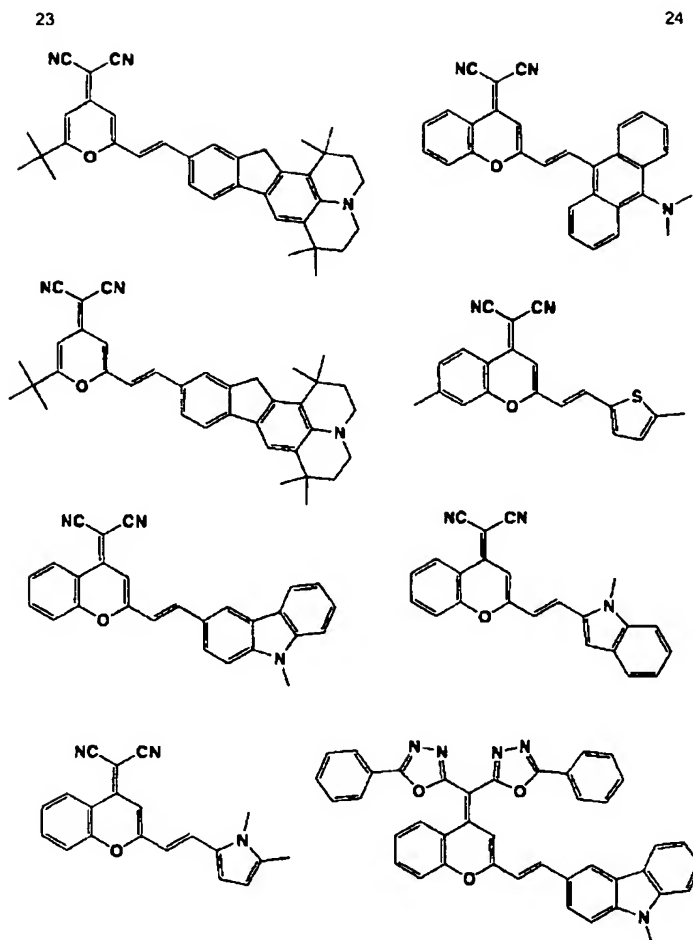
【0039】

【化16】

30

40

50



【0040】ドーピング量は、通常多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト物質に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。さらに、前記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物は、極めて微量でも発光することから、該化合物をホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

【0041】さらに、ホスト材料は前記蛍光化合物一種類のみに限る必要はなく、複数の誘導体を混合して用いたり、既知のホスト材料の種類以上を混合しても良い。具体的には、トリス(キノリノラト)アルミニウム錯体のようなキノリノール金属錯体、ベンゾキノリノール金属錯体、トリボロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、アントラセン誘導体、フルオレンおよびそのスピロ化誘導体、シランおよびそのスピロ化誘導体、オキサゾール誘

導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ジスチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体などがあるが特に限定されるものではない。

【0042】また、発光材料に添加するドーパント材料も、前記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知のドーパント材料の種類以上を前記化合物と混合して用いてもよい。具体的には従来から知られている、テリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタリイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、ピラン誘導体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローダミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、チオキサンテン誘導体などを共存させることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。

【0043】電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを目的とする層であり、本発明における電子輸送性材料としては、電子注入効率が高

30

40

50

く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体などがあるが特に限定されるものではない。

【0044】正孔阻止層とは、電界を与えられた電極間において陽極からの正孔が陰極からの電子と再結合することなく移動するのを防止するための層であり、各層を構成する材料の種類によっては、この層を挿入することにより正孔と電子の再結合確率が増加し、発光効率の向上が望める場合がある。したがって、正孔阻止性材料としては正孔輸送性材料よりも最高占有分子軌道レベルがエネルギー的に低く、隣接する層を構成する材料とエキサイプレックスを生成しにくいことが望まれる。具体的にはフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体などが挙げられるが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極からの正孔の移動を効率よく阻止できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0045】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔阻止層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0046】発光物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000nmの間から選ばれる。

【0047】綺麗な赤色表示を行わせるためには、発光スペクトルのピーク波長が580nm以上720nm以下、好ましくは590nm以上710nm以下、より好ましくは600nm以上700nm以下、一層好ましくは610nm以上690nm以下の範囲内であり、半値

幅が100nm以下であることが重要である。発光スペクトルは、できるだけ単一ピークであることが好ましいが、場合によっては他のピークとの重なりによって複数の極大点を有したり、ピークの裾に肩が現れることもある。本発明において、ピーク波長とは発光中心波長に値する主ピークの波長であり、半値幅とはこれらピーク全体において発光中心波長の高さの半分のところのピーク幅であると定義している。

【0048】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0049】本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、縦順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。縦順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0050】本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0051】本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

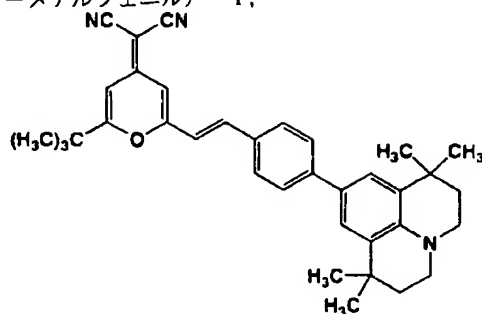
【0052】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を

説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0053】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品）を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”（フルウチ化学（株）製）で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,



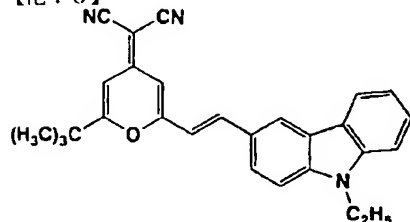
D1

【0055】実施例2

ドーパント材料として下記に示す化合物（D2）を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は625nm、最高輝度は7500cd/m²であり、高輝度かつ高色純度の赤色発光を示した。

【0056】

【化18】



D2

【0057】実施例3

ホスト材料として下記ペリノン誘導体（発光ピーク波長600nm）を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は630nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

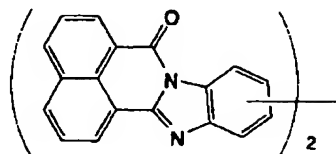
【0058】

【化19】

1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）を50nm蒸着した。次にホスト材料としてトリス（5,7-ジフェニル-8-キノリノラト）アルミニウム錯体（発光ピーク波長561nm）を、ドーパント材料として下記に示す化合物（D1）を用いて、ドーパントが0.5wt%になるように15nmの厚さに共蒸着し、ホスト材料を35nmの厚さに積層した。次にリチウムを0.2nmドーピングした後、銀を150nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は630nm、最高輝度は6000cd/m²であり、高輝度かつ高色純度の赤色発光を示した。

【0054】

【化17】



【0059】実施例4

ホスト材料としてビス（2',6'-ジイソプロピルアニリド）ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸（発光ピーク波長620nm）を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は635nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0060】実施例5

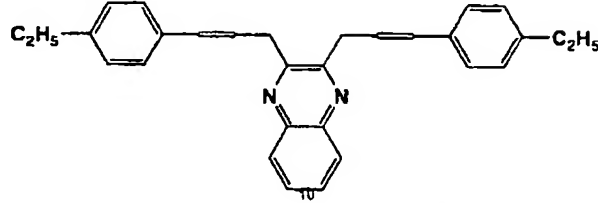
ホスト材料としてN-(ジメチルフェニル)-ナフタリイミド（発光ピーク波長590nm）を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は630nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0061】実施例6

ホスト材料として3,6-ジフェニル-2,5-ジヒドロ-2,5-ジメチルピロロ[3,4-c]ピロール-1,4-ジオン（橙色発光）を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は630nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0062】実施例7

ホスト材料として下記キノキサリン誘導体（蛍光ピーク波長575nm）を用いる以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は



630nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0063】

【化20】

【0064】実施例8

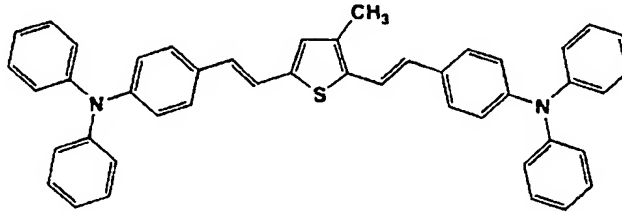
ホスト材料として2, 3, 5, 6-テトラキス〔2-(フェニル)ビニル〕ピラジン（黄色発光）を、ドーパント材料としてD2を用いる以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は625nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

ホスト材料として下記スチリルチオフェン誘導体（蛍光ピーク波長550nm）を用いる以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は630nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0066】

【化21】

【0065】実施例9



【0067】実施例10

ホスト材料として1, 1'-ジメチル-2, 5-ビス(5-メチルジフェニルシリル-2-チエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン（蛍光ピーク波長551nm）を、ドーパント材料としてD2を用いる以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子の発光ピーク波長は625nmであり、綺麗な赤色発光を示した。

【0068】実施例11

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品）を30×40mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300μmピッチ（残り幅270μm）×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27mmピッチ（開口部幅800μm）まで広げている。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5

×10⁻⁴Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まずN, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）を100nm蒸着した。次にホスト材料としてトリス(5,7-ジフェニル-8-キノリノラト)アルミニウム錯体を、ドーパント材料としてD1を用いて、ドーパントが1wt%になるように50nmの厚さに共蒸着し、ホスト材料を50nmの厚さに積層した。次に厚さ50μmのコパール板にウエットエッチングによって16本の250μmの開口部（残り幅50μm、300μmピッチに相当）を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてマグネシウムを50nm、アルミニウムを150nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたと、クロストークなく文字表示できた。

【0069】

【発明の効果】本発明は、電気エネルギーの利用効率が、高く、色純度に優れた赤色発光素子を提供できるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 BA06 CA01 CB01
DA01 DB03 DC00 EB00
4H006 AA01 AB64 FC72